

福井大学  
工学部 研究報告  
第23巻 第2号  
昭和50年9月

## ポリエチレン単結晶の焼結機構について

辻 本 石 男<sup>\*</sup>・高 橋 利 禎<sup>\*</sup>・大 鹿 勉<sup>\*\*</sup>

### Sintering of Polyethylene Single-Crystals.

Ishio TSUJIMOTO, Toshisada TAKAHASHI, Tsutomu OSHIKA

(Received Apr. 10, 1975)

Sintering of polyethylene single-crystals was studied. Polyethylene single-crystals were deposited to form a single-crystal mat (SCM). Structural change of SCM during annealing was investigated by means of electron microscope and small-and wide-angle X-ray diffraction. Ellipsoidal diffuse scattering due to the voids was observed in the central region of the small-angle X-ray scattering pattern of original SCM. Intensity of this diffuse scattering and the solvent uptake of SCM decreased remarkably after annealing. Diamond shaped lamellar crystals which were observed before annealing were absent after annealing. These results suggest that much inter-lamellar links are formed and lamellar crystals in SCM lose their individuality during annealing. In spite of the striking structural change of SCM during annealing, the molecules showed an original orientation perpendicular to the surface of SCM.

#### 1. 緒 言

金属材料における粉末冶金の焼結技術はポリテトラフルオロエチレン（テフロン）のような耐熱性高分子材料の成型加工法にも適用されている。著者らはポリエチレン単結晶マット（PESCMと略記）を対象としてX線回折法によりラメラの積層構造、分子配向状態、膨潤挙動などを測定し、また融点の測定および引張試験などにより、その焼結機構を明確にするべく本研究を試み高分子成型加工研究の一助にせんとするものである。本研究に関連する従来の研究としてはW.O. Statton<sup>(1)</sup>がPESCMを熱処理すれば脆くはがれやすい性質からラメラ晶の接合を生じて強靱な性質に変化することを報告しているのみで割合に少ないので、

この報告では主に表面の電子顕微鏡による形態観察の結果とX線散乱挙動の測定をおこない得られた知見について報告する。

#### 2. 実験試料および実験方法

##### 2.1 実験試料の作製

0.1 ポリエチレンの希薄溶液を得るため高密度ポリエチレン（ジョーレックス6009）を140°Cに保ったシリコンオイルバス中の丸底フラスコに入れたキシレンで40分間溶解させた。その溶液を80°Cで1時間保持して結晶化させ、析出した結晶を103°Cに30分保ってその大部分を溶解させ結晶核のみ残した。この溶液を90°C3時間保持してポリエチレン単結晶を得た。つぎ

\*繊維工学科 \*\*昭和高分子(株)

にガラスフィルタで単結晶をキシレンと分離し、アセトンでよく洗浄後水流ポンプでよく乾燥させた。このポリエチレン単結晶の集合体は不透明なシート状になってガラスフィルタからはがれてくるが、乾燥された PESCM は脆くこわれやすいので取扱いに注意を要する。このように得たマットを焼結の研究の原料とした。

## 2.2 原料の熱処理法

上述のようにして得られた PESCM を無圧力状態および加圧下で熱処理をおこなった。加圧の場合は図 1 に示すように原料を二枚のテフロン膜の間にはさ

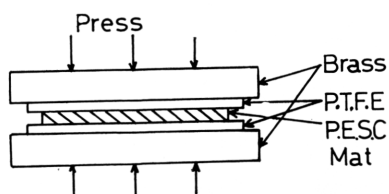


図1 ホットプレス

み表面の滑かな黄銅板の間に挿入し所定の温度にセットされたホットプレスを用い定められた時間、加圧熱処理した。なお、ホットプレスの圧力と温度は十分に注意して制御した。無圧力の場合は原料をアルミホイルに包んで所定の温度にセットされた熱風循環恒温乾燥器を用いておこなった。なお、熱処理前後の厚さの変化をマイクロメータで測定し増厚率を求めた。

## 2.3 電顕試料の作製

ビョーデンフィルム上に酢酸メチルを数滴溶したもので、2, 3度 PESCM 表面にはりつけ表面の洗浄をおこない、つぎに試料表面のレプリカをとるためビョーデンフィルム表面に酢酸メチルを溶し洗浄した表面にはりつける。このフィルムが乾燥して自然にはがれるのを待ち、はがれたフィルムのレプリカ面にクロームとカーボンを蒸着し適当な大きさに切断してメッシュの上にのせ酢酸メチルでビョーデンフィルムを溶解して電顕試料として日本電子製スーパースコープ(50 B型)にて写真を撮影した。

## 2.4 膨潤度の測定

PESCM を 35°C 4 時間キシレン中に膨潤させ重量変化で膨潤度を測定した。

## 2.5 融点の測定

PESCM の融解点は該試料 1.0mg を D. S. C. に

より空気雰囲気中で 10°C/min の昇温速度で測定した。

## 2.6 X 線回析

PESCM の 1.0×10.0mm の試料片を作製し数枚重ね合せたものを用い広角および小角X線回析像と散乱強度曲線を求めた。

## 2.7 引張試験

PESCM の両端にすべりどめの紙をセメンダインではりつけ、その部分をチャックに固定して  $4.0 \times 10^{-8}$  cm/min の引張速度で東洋測器製万能型引張試験機を用い S-S 線図を求めた。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 PESCM のキャラクターゼーション

この研究で用いた電顕写真は図2のようであり、

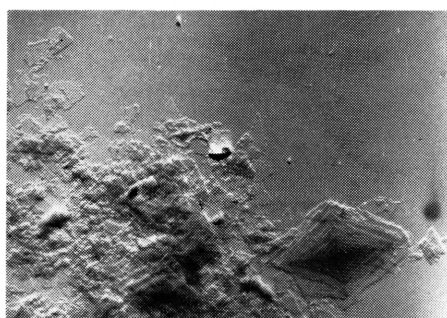


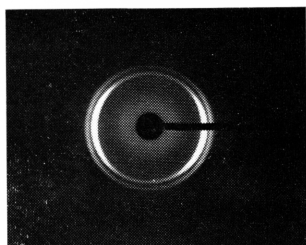
図2 ポリエチレン単結晶の電顕写真

Keller が self-seeding 法<sup>(2)</sup>でえられたような典型的な菱形の単結晶は形成されず、ラセン成長した菱形の結晶が認められ、菱形の鋭角は 65~70° になっている。この単結晶から作製された PESCM の電顕写真は図3に示したが、無数のラセン成長した菱形の単結晶が積層してマットを形成していることが観察される。単結晶の厚さは影の長さから約 120 Å と評価された。

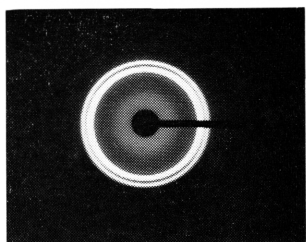


図3 ポリエチレン単結晶マットの電顕写真

図4は PESCM の広角 X 線写真で **edge view** には (110), (200) が赤道線をはさんで弧状に拡っており **through view** ではデバイ環になって PESCM 内の分子鎖は PESCM 面にほぼ垂直になっていると考えられる。図5は PESCM の表面に平行に X 線を入射して得られた小角 X 線散乱像で長周期像と中心付近の散漫散乱像と重なり区別しがたいが楕円状のボイドの存在が観察される。このボイドは PESCM が単結晶の積層によって形成される際に、粗につみ重ねられた部分に残った隙間と考えられる。PESCM 内の結晶の厚さは長周期像より約  $140\text{\AA}$  と算出され、電顕写真から得られたラセン成長した結晶のステップの高さにはほぼ対応している。以上の電顕写真, X 線回析像から PESCM を模式的に示すと図6のような構造を有するものと考えられる。



ポリエチレン単結晶マットに平行にX線入射



ポリエチレン単結晶マット面に垂直にX線入射

図 4

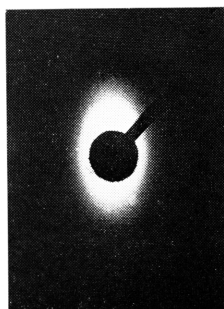


図5 ポリエチレン単結晶マット面に平行に X 線入射したときの小角散乱像

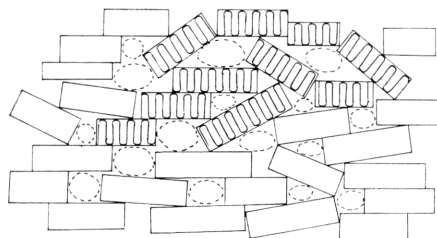


図6 ポリエチレン単結晶マットの模式図

### 3.2 PESCM の無圧力状態で熱処理

図7は各熱処理温度で3時間熱処理したときのマットの巨視的厚さの変化を示したもので、熱処理温度とともに PESCM の厚さがわずかに増加している。この厚さの増加は結晶の厚さの増加よりはるかに小であり全く対応していない。なお、PESCM の巾の変化はほとんど認められなかった。以上のように PESCM を構成する結晶の厚さが増加すると同時に結晶中に空孔を生じマットを構成した積層状態の結晶間に結合を生じることが報告されている<sup>(3)</sup>。このような内部構造の変化について定量的な情報を得るため  $100^{\circ}\text{C}$  以上の各温度で3時間熱処理したものの小角 X 線散乱強度曲線を求めた。その結果は図8に示す。図は試料の **edge** 方向の強度曲線でバックグラウンドの散乱強度は  $120^{\circ}\text{C}$ ,  $125^{\circ}\text{C}$  における各熱処理とともに原試料より減少し、中心付近より  $35^{\circ}$  の間では  $125^{\circ}\text{C}$  の場合が  $120^{\circ}\text{C}$  の場合より強くなっているが、長時間熱処理すれば  $125^{\circ}\text{C}$  の場合  $120^{\circ}\text{C}$  と同じぐらいに減少した。これは積層の際に形成されるボイドが減少するためである。表1は原試料と熱処理された試料の小角 X 線散乱強度曲線より

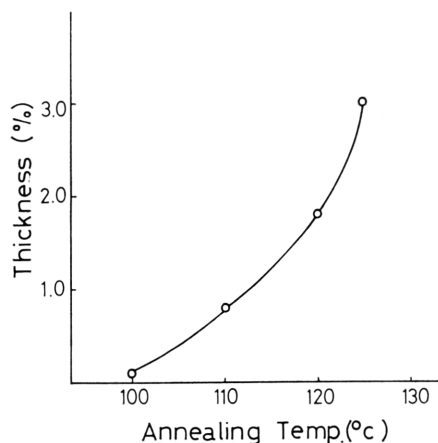


図7 熱処理温度に依存するポリエチレン単結晶マットの厚さ

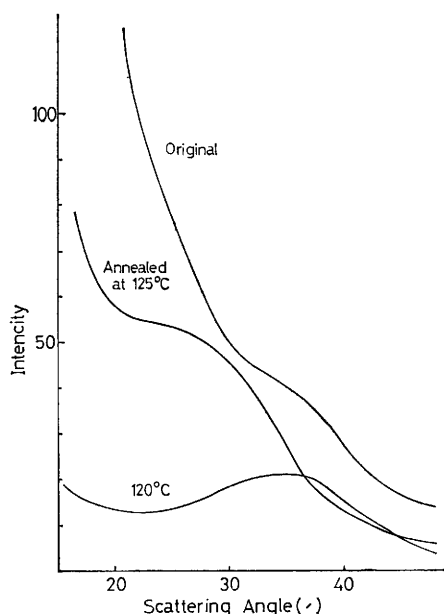


図8 ポリエチレン単結晶マットの熱処理温度による X線小角散乱(マット面に平行にX線入射)

表 1

| 処理温度<br>(°C) | 長周期(Å) | 半価巾 (′) | 散乱極大強度 |
|--------------|--------|---------|--------|
| 原 試 料        | 139    | 8       | 8      |
| 100          | 139    | 10      | 13     |
| 110          | 142    | 8       | 23     |
| 120          | 152    | 12      | 30     |
| 125          | 184    | 10      | 25     |

測定した長周期、半価巾および散乱極大強度を示したものである。表から分かるように熱処理温度の高いものほど長周期、散乱強度が増加している。長周期の増加は結晶の厚さの増加を示し、110°C付近で長周期の増加が急激に起こるのは結晶内の分子運動もこの温度付近で激しくなるためと思われる。散乱極大強度の増加は温度上昇とともに結晶の厚さも増加し組織がち密になり、結晶領域と非晶領域との密度差大となるためである。なお、半価巾にあまり変化がないのはラメラの積層に規則性の変化がないことを示唆している。図9は結晶の厚さが増加したときの PESCM 中の楕円状ボイドの長軸方向の大きさをギニエプロット法<sup>(4)</sup>により求めた値の変化を示したもので、ボイドの大きさは110°C付近で急激に減少するが、この挙動は上述の長周期が110°C付近で急激に増加する現象に対応するものであり、ポリエチレン結晶内における分子運動が110°C付近より激しくなっていることがわかる。

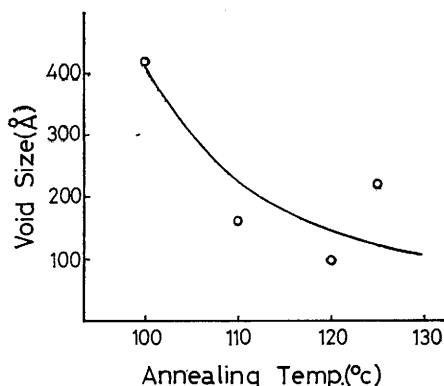


図9 ポリエチレン単結晶マット中のボイドと熱処理温度との関係

以上のようなラメラの厚化は上下に隣接したラメラの部分融解—再結晶化にもとづく合体によって起るものであり、この間に大きなボイドを含む PESCM のラメラ晶の積層が大きなボイドを埋めて密に積み重ねられるよう再配列が起るものと考えられる。なお、さきに述べたように長周期の増加とマットの厚さの増加が全く対応しないから熱処理以前のラメラのそれぞれが厚くなるものとは考えがたい。

従って熱処理による厚化過程では上下のラメラの融合は部分融解—再結晶化によって起ることに相違なくラメラの数は熱処理前より減少していることは明かである。

### 3.3 PESCM の加圧状態での熱処理

表2は200kg/cm<sup>2</sup>の加圧状態で3時間各温度で熱処理された PESCM の子午線方向の小角X線散乱強度曲線(図10の中心散漫散乱強度)より求めた楕円状ボイドの長軸方向のサイズを示したものである。88~98°C、105~115°Cの温度の場合は原試料よりかなり小さい。なお、図9で分るように、加圧状態で得られたボイドサイズは無圧力状態で得られたものより小さい。また室温で200kg/cm<sup>2</sup>の加圧状態1時間の PESCM のボイドサイズは200Åで原試料の約1/2である。このように圧縮によるボイドサイズの減少は PESCM 内に存在していた大きなボイドが圧力によっておしつぶさ

表 2

| 熱処理温度 (°C) | ボイドサイズ (Å) |
|------------|------------|
| 原 試 料      | 410        |
| 88 ~ 98    | 48         |
| 105 ~ 115  | 40         |



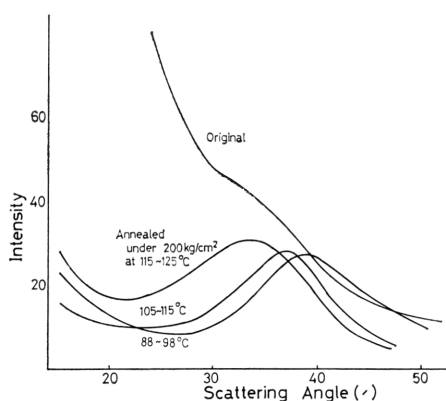


図10 200kg/cm<sup>2</sup> の圧力下で熱処理されたマットのX線小角散乱

れたものと考えることができる。その際 PESCMを構成している単結晶は物理的力によって変形されるが、圧力を除いた後再び回復し測定時の PESCM 内の全体の分子配向はX線回折像からもほぼ垂直である。とくに 88～98°C、105～115°Cでボイドサイズが原試料のものより著しく小さくなっているのは、熱処理温度をあげていくとマット内のラメラの分子鎖は熱運動が活発化して、圧力によってラメラが変形あるいは破壊されやすくなるためボイドが埋められるものと考ええる。なお、図10から明かなように高い温度では長周期は大きくなって散乱極大強度、半価巾はほとんど変わらないようであった。しかし、120°Cの場合図8に示した無圧力状態で熱処理した120°Cの場合の散乱極大強度に比して著しく強くなっている。これは圧力下と無圧力下の試料とでは結晶、非晶層の密度差には大きな差はないと考えられるので圧力下の加熱によって構造の再編成の起るあいだにラメラの配列の規則性が向上したものと考えられる。

### 3.4 膨潤挙動

マットを 35°C 4時間キシレン中で膨潤させたときの重量変化より膨潤度を示すと表3のようになる。表より明かなように膨潤度は原試料より3.2および3.3で述べたボイド減少のため減少していることが認められる。

### 3.5 無圧力状態で熱処理された PESCM の電顕写真による観察

図11は、100°C 3時間の熱処理によって得られた PESCM の表面の電顕写真で、ラセン成長した単結晶の

表 3

| 試料                                  | 膨潤度 (%) |
|-------------------------------------|---------|
| 原 試 料                               | 16.3    |
| 100°C 3時間                           | 8.0     |
| 125°C 3時間                           | 6.1     |
| 88～98°C 200kg/cm <sup>2</sup> 3時間   | 7.4     |
| 115～125°C 200kg/cm <sup>2</sup> 3時間 | 4.4     |
| 200kg/cm <sup>2</sup> 1時間           | 14.0    |
| 100kg/cm <sup>2</sup> 1時間           | 15.2    |

テラスの境界が明確に現われ熱処理されない PESCM の図3のものとほとんど同じである。したがってこの熱処理温度では内部構造の変化は顕著に起っていないものと考えられる。図12は125°C 3時間熱処理されたもので、ポリエチレン単結晶の完全な菱形は観察されず、僅かに菱形の痕跡が観察される程度で、かなり大規模に構造変化が起っているものと考えられる。図13は125°C、24時間熱処理されたもので菱形の痕跡さえ観察されず、さらに構造変化が進行したものと考えられる。ちなみに125°C、3時間無圧力で熱処理された PESCM の小角散乱像は図14のようになり、ボイドに

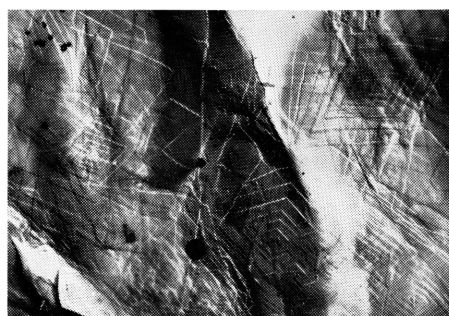


図11 100°C 3時間熱処理マットの電顕写真

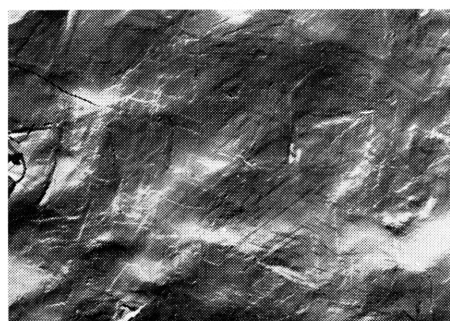


図12 125°C 3時間熱処理マットの電顕写真

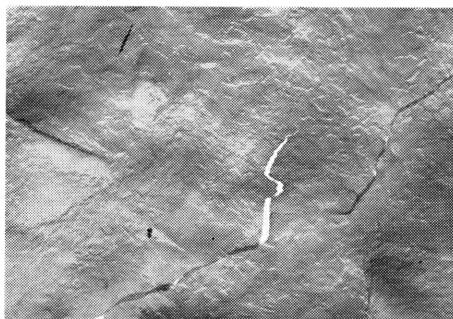


図13 125°C 24時間熱処理マットの電顕写真

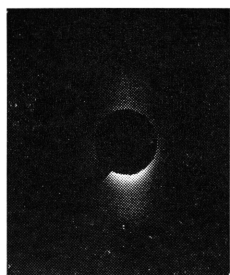
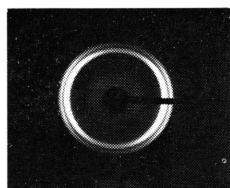
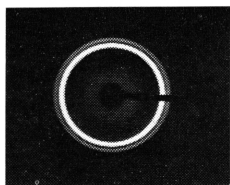


図14 125°C 3時間無圧力で熱処理されたマットの小角X線像



125°C 3時間熱処理されたポリエチレン単結晶マット面に平行にX線入射



125°C 3時間熱処理されたポリエチレン単結晶マット面に垂直にX線入射

図 15

もとづく散漫散乱が原試料のそれより少なくなっていることがわかる。図15は同試料の広角X線回折像で原試料のそれとほとんど同じで大規模な内部構造の変化を示しているにもかかわらず、分子配向状態の変化はあまり観察されなかった。これは構造の再編成は部分融解—再結晶化によると考えられるが、再結晶化の際

残存している結晶の表面上にエピタクシヤルに生長するため配向にほとんど変化がないのであろう。ポイドサイズについては熱処理温度の低い条件下では作製された PESCM 中に含まれるポイドは単結晶マットを構成していたラメラの粗な積層による空孔であり、高温度で長時間の熱処理によって得られたマット内に含まれるポイドはラメラの厚化によりラメラ内に生じた間隙であると考えられる。

### 3.6 加圧状態で熱処理された PESCM の電顕写真による観察

図16は88~98°C, 200kg/cm<sup>2</sup> の圧力状態で3時間熱処理されて得られたマットの電顕写真で不明瞭な形態をもった結晶と菱形をした結晶が混在して表面は圧力によって変形され、マット全体の分子配向状態は無圧力下の場合と同様X線回折では原試料の場合とほとんど同じで変化が認められなかった。図17は、105~115°C, 200kg/cm<sup>2</sup> の圧力状態で3時間熱処理されて得られたマットの電顕写真でマットの表面はち密になっており、明瞭な形態は観察されない。図18は115~125°C, 200kg/cm<sup>2</sup>の圧力状態で3時間熱処理されて得られたマットのもので、圧力によって変形される



図16 88~98°C, 200kg/cm<sup>2</sup> 下で3時間熱処理マットの電顕写真



図17 105~115°C, 200kg/cm<sup>2</sup> 圧力下で熱処理マットの電顕写真

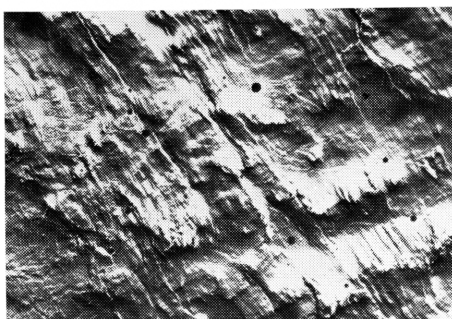


図18 115～125°C, 200kg/cm<sup>2</sup> の圧力で熱処理マットの電顕写真

ため剪断力を受け横すじが観察されるが明瞭な形態をもった構造は観察されない。しかし、横すじと垂直方向にはラメラ構造の発達を観察される。この場合も分子配向状態はX線回析でほとんど変化がないことが認められたので、内部構造の変化は分子配向が変化しないで起っており剪断力による変形は表面にとどまっているものと思われる。

### 3.7 PESCM の融点測定

マットを熱処理して厚化すれば融点が高くなるはずである。D.S.C. で測定した結果を図19および図20に示した。図から明かなように無圧力状態図19および圧力状態図20ともに熱処理温度上昇に従い融点が高くなっているのが認められる。

### 3.8 PESCM の応力-歪曲線

PESCM を熱処理して得られた焼結マットは強度が上昇するはずであるから S-S 線図を求めた結果は図21のようになる。図から明かなように無圧力時、圧力時ともに原試料に比し熱処理時間長いほど、また温度高いほど破壊強度が大きくなる。すなわち X線回析、

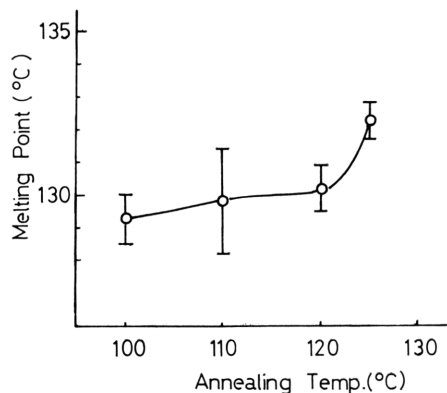


図19 無圧力下での熱処理マットの融点

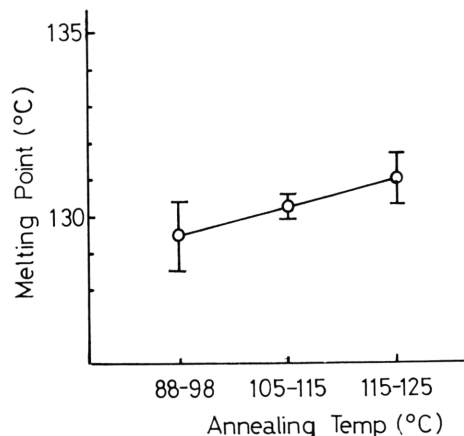


図20 圧力下での熱処理マットの融点

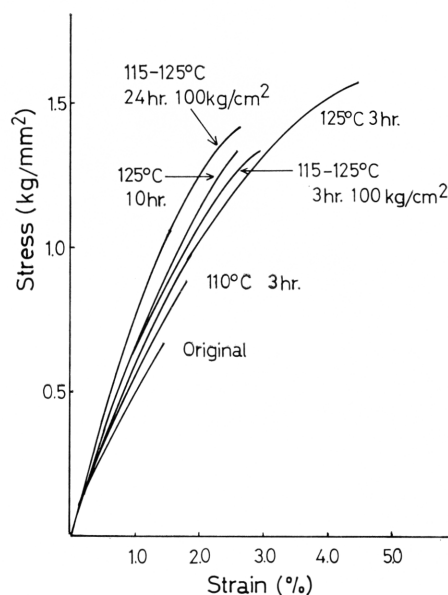


図21 焼結マットのS-S曲線

電顕観察、膨潤挙動および融解挙動によって示唆されたように熱処理温度が高いほど、分子配向の変化は少ないにもかかわらずマット内では構造変化が速かに進行して多くのラメラ間の結合がかなり起ったものと推定される。

以上の諸実験結果から PESCM の焼結過程を考察すると、原試料の PESCM は図6に示された状態を呈することがX線小角回析像より理解される。すなわち PESCM の結晶間に大きなボイドを含み分子配向状態はマット全体としてマット表面にほぼ垂直である。このようなマットを熱処理すると、その一部が融解し分

子鎖の拡散が起り始める。ついで、ラメラ内の未融解部分の側面に融解した分子鎖がエピタクシヤルに再結晶化してより厚いラメラが形成される。さらにこの現象の考察を容易にするため図22にマットの構造変化を

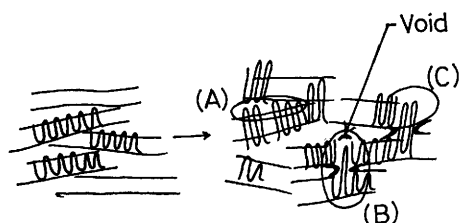


図22 マットの焼結による構造変化の模式図

模式化して示した。(A)の部分は厚化によってラメラ間のボイドが埋められてきた部分である。しかし、このような機構だけではマットのキシレン中での膨潤度が原試料のそれより小になることおよび引張強度の増加の割合が大きいことの諸現象を説明しがたく焼結効果ともいえないであろう。(B)のように、上のラメラの空隙内に、また(C)のように、上のラメラの側面に部分融解した分子鎖が拡散して成長核を形成することが2つのラメラが焼結される原因と考えるのが妥当であろう。

#### 4. 結 言

本研究は高分子の焼結機構を基礎的に研究するためポリエチレン単結晶マットを作製して、その熱処理中の構造変化の検討を行ったものである。単結晶マットを熱処理するとマット中のラメラが分子配向をほとんど変化させないまま厚化しボイド量が著しく減少する。また、熱処理した単結晶マットのキシレン中の膨潤度は低く、かつ機械的強度が増加した。その原因はラメラを熱処理すると、その一部が融解し分子鎖の拡散が起り始め、より厚いラメラを形成するための再結晶化が未融解ラメラの側面において2次核の形成に続いているので、ラメラ間の結合が形成されると同時に空隙が減少して、単結晶が焼結されていくためと考察した。

#### 引用文献

- 1), 2) W. O. Statton : J. Appl. Phys., **38**, 4149 (1967)
- 3) D. J. Blundell, A. Keller: Polymer Letter, **4**, 481 (1966)
- 4) 仁田勇編: X線結晶学下(丸善) P. 555